

FLUORORESIN COMPOSITION AND MULTILAYER PRINTED WIRING BOARD

Patent Number: JP11199738
Publication date: 1999-07-27
Inventor(s): SHIMADA KENICHI; ASAI MOTOO
Applicant(s): IBIDEN CO LTD
Requested Patent: ☐ JP11199738
Application Number: JP19980006624 19980116
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L27/12; C08L71/12; C08L81/04; C08L81/06; H01B3/44; H05K1/03
EC Classification:
Equivalents: JP3374064B2

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition which can be processed at a high speed with high precision by using various lasers by mixing at least one thermoplastic resin selected among polyaryl sulfones, aromatic polysulfides, and aromatic polyethers with a fluororesin.

SOLUTION: The polyaryl sulfone is desirably at least one member selected among polyether sulfones, polysulfones, polyether ether sulfides, and polyphenylene sulfones. The aromatic polysulfide is desirably a polyphenyl sulfide. The aromatic polyether is desirably a polyphenylene ether. The mixing ratio of the fluororesin to the thermoplastic resin is desirably 100:1 to 100:200 (ratio by weight). The laser used in abrasion of this composition is particularly desirably ultraviolet laser.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-199738

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 8 L 27/12		C 0 8 L 27/12
71/12		71/12
81/04		81/04
81/06		81/06
H 0 1 B 3/44		H 0 1 B 3/44 C

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-6624	(71) 出願人	000000158 イビデン株式会社 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地
(22) 出願日	平成10年(1998) 1月16日	(72) 発明者	島田 憲一 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデ ン株式会社内
		(72) 発明者	浅井 元雄 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデ ン株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 小川 順三 (外1名)

(54) 【発明の名称】 フッ素樹脂組成物および多層プリント配線板

(57) 【要約】

【課題】 紫外線レーザーで高密度に加工でき、しかも吸湿性を抑制したフッ素樹脂組成物とこれを用いた多層プリント配線板を提案すること。

【解決手段】 ポリアリルスルフォン、芳香族ポリスルフィドおよび芳香族ポリエーテルの中から選ばれるいずれか少なくとも1種の熱可塑性樹脂とフッ素樹脂からなることを特徴とするフッ素樹脂組成物と、このフッ素樹脂組成物を層間樹脂絶縁層として用いた多層プリント配線板を提案する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアリルスルフォン、芳香族ポリスルフィドおよび芳香族ポリエーテルの中から選ばれるいずれか少なくとも1種以上の熱可塑性樹脂とフッ素樹脂からなることを特徴とするフッ素樹脂組成物。

【請求項2】 前記ポリアリルスルフォンは、ポリエーテルスルフォン(PES)、ポリスルフォン(PSF)、ポリエーテルエーテルスルフォン(PEES)およびポリフェニレンスルフォン(PFES)の中から選ばれるいずれか少なくとも1種の樹脂である請求項1に記載のフッ素樹脂組成物

【請求項3】 前記芳香族ポリスルフィドは、ポリフェニルスルフィド(PPS)である請求項1に記載のフッ素樹脂組成物。

【請求項4】 前記芳香族ポリエーテルは、ポリフェニレンエーテル(PPE)である請求項1に記載のフッ素樹脂組成物

【請求項5】 レーザによるアブレーション加工用フッ素樹脂組成物として用いられる、請求項1～4のいずれか1に記載のフッ素樹脂組成物

【請求項6】 紫外線レーザによるアブレーション加工用フッ素樹脂組成物として用いられる、請求項1～5のいずれか1に記載のフッ素樹脂組成物。

【請求項7】 導体回路と層間樹脂絶縁層が交互に積層形成されてなる多層プリント配線板において、前記層間樹脂絶縁層は、請求項1～6のいずれか1に記載のフッ素樹脂組成物からなることを特徴とする多層プリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、フッ素樹脂組成物および多層プリント配線板に関し、とくに、紫外線レーザにより高速、高精度に加工することができ、かつ吸水率の低いフッ素樹脂組成物と、これを用いた多層プリント配線板についての提案である

【0002】

【従来の技術】近年、プリント基板やLSIを実装する配線板は、電子工業の進歩に伴う電子機器の小型化あるいは高速化に対応し、ファインパターンによる高密度化および信頼性の高いものが求められている。

【0003】このような要求を満たした配線板を確実に得るには、層間樹脂として低誘電率の樹脂を用いることが必要となつてきており、かかる樹脂としてフッ素樹脂が検討されている。例えば、特開平7-23743号公報では、配線板に用いる層間樹脂として、フッ素樹脂と紫外線吸収剤からなるアブレーション加工用フッ素樹脂組成物を開示している

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この公報に記載されたフッ素樹脂組成物は、フッ素樹脂と混合

する樹脂として、芳香族ポリアミド、ポリアクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエーテル樹脂およびポリイミド樹脂を用いており、これらの樹脂はいずれも、吸湿性を有するか、あるいは高温多湿条件下で吸湿性を有する官能基を生じる。そのため、このような樹脂を用いて製造した配線板は、高温多湿条件下で使用すると、表面抵抗値が低下したり、剥離が発生したりするという問題があった。

【0005】本発明は、従来技術が抱える上述した問題を解消するためになされたものであり、その主たる目的は、紫外線レーザを初めとして各種レーザにて高速、高精度に加工でき、しかも吸湿性を抑制したフッ素樹脂組成物を提供することにある。また、本発明の他の目的は、高温多湿条件下でも高い信頼性をもって使用できる配線板を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】発明者らは、上記目的の実現に向け鋭意研究した結果、フッ素樹脂と混合する樹脂として、ポリアリルスルフォン、芳香族ポリスルフィドおよび芳香族ポリエーテルの中から選ばれるいずれか少なくとも1種の熱可塑性樹脂を採用することによって、吸湿性を抑制し、上述の問題を有利に解消し得ることを知見した

【0007】本発明は、上記知見に基づいてなされたものであり、その要旨構成は以下のとおりである

(1) 本発明のフッ素樹脂組成物は、ポリアリルスルフォン、芳香族ポリスルフィドおよび芳香族ポリエーテルの中から選ばれるいずれか少なくとも1種の熱可塑性樹脂とフッ素樹脂からなることを特徴とする。このフッ素樹脂組成物において、ポリアリルスルフォンは、ポリエーテルスルフォン(PES)、ポリスルフォン(PSF)、ポリエーテルエーテルスルフィド(PEES)およびポリフェニレンスルフォン(PFES)の中から選ばれるいずれか少なくとも1種の樹脂であることが好ましい。また、芳香族ポリスルフィドは、ポリフェニルスルフィド(PPS)であることが好ましく、芳香族ポリエーテルは、ポリフェニレンエーテル(PPE)であることが好ましい。さらに、このフッ素樹脂組成物は、レーザ、好ましくは紫外線レーザによるアブレーション加工用フッ素樹脂組成物として好適に用いられる

【0008】(2) 本発明の多層プリント配線板は、導体回路と層間樹脂絶縁層が交互に積層形成されてなる多層プリント配線板において、前記層間樹脂絶縁層が、上記(1)に記載のフッ素樹脂組成物からなることを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明のフッ素樹脂組成物は、フッ素樹脂に混合される樹脂として、ポリアリルスルフォン、芳香族ポリスルフィドおよび芳香族ポリエーテルの中から選ばれるいずれか少なくとも1種の熱可塑性樹脂

を用いる点に特徴がある

【0010】このような構成とした本発明のフッ素樹脂組成物によれば、吸湿性が抑制されて、かかるフッ素樹脂組成物を用いた本発明の配線板は、高温多湿条件下に晒しても表面抵抗値が低くならず、しかも、膨張による剥離やふくれが発生することもない。というのは、本発明のフッ素樹脂組成物を構成するポリアリルスルフォン、芳香族ポリスルフィドおよび芳香族ポリエーテルはいずれも、芳香族ポリアミドやポリアクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイミドなどの樹脂とは異なり、分子中に極性基がなく、しかも、高温多湿条件下で分解して極性基を生じることもないため、水分子と水素結合を形成しにくく、吸湿しにくいからである。

【0011】本発明では、フッ素樹脂組成物を構成するフッ素樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン、トリクロロフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリビニリデンフルオライドおよびポリビニルフルオライドの中から選ばれ、いずれか少なくとも1種の樹脂が好適である。これらのフッ素樹脂は、誘電率、誘電正接が低く、また粉末化して熱溶融混合ができるからである。

【0012】また本発明では、上記フッ素樹脂に混合して用いられる熱可塑性樹脂のうち、ポリアリルスルフォンは、ポリエーテルスルフォン(PES)、ポリスルフォン(PSF)、ポリエーテルエーテルスルフォン(PEES)およびポリフェニレンスルフォン(PPEES)の中から選ばれ、いずれか少なくとも1種の樹脂であることが望ましい。また、芳香族ポリスルフィドは、ポリフェニルスルフィド(PPS)であることが望ましく、芳香族ポリエーテルは、ポリフェニレンエーテル(PPE)であることが望ましい。これらの樹脂は、耐熱性に優れ、フッ素樹脂と熱溶融して混合することができるからである。

【0013】上記フッ素樹脂と上記熱可塑性樹脂との混合比率は、重量比で(フッ素樹脂:熱可塑性樹脂)が100:1~100:200となる範囲が望ましい。この理由は、樹脂の融点を低下させることができ、加熱プレス温度を下げるからである。また、特に、フッ素樹脂と上記熱可塑性樹脂との混合比率は、重量比で(フッ素樹脂:熱可塑性樹脂)が100:50となる範囲が好適である。この理由は、熱可塑性樹脂の混合割合がフッ素樹脂に対して1/100より少なくなると、紫外線レーザーによる加工が難しくなり、一方、熱可塑性樹脂の混合割合がフッ素樹脂に対して50/100より多くなると、フッ素樹脂特有の優れた電気特性(低誘電率、低誘電正接)が抑えられてしまうからである。

【0014】上記フッ素樹脂と上記熱可塑性樹脂との混合方法としては、次のような方法がある

①、まず、粉末状にした上記フッ素樹脂と上記熱可塑性

樹脂とを、熱可塑性樹脂を溶解し得る分散溶媒中で混合し、熱可塑性樹脂の溶液中にフッ素樹脂粒子を分散させた状態とし、次いで、その分散溶液を昇温して加熱処理することにより、分散溶媒を除去しながら両者を溶融混合する、という方法がある。この方法において、分散溶媒としては、塩化メチレン、DMAC、DMFなどのクリオール系溶媒、NMP、熱NMPを用いることが望ましい。これらは、熱可塑性樹脂を溶解させることができるからである。また溶融温度は、分散溶媒の沸点を超えた温度が望ましい。この理由は、分散溶媒を十分に除去することができる、かつ、この樹脂が完全に混合できる温度だからである。

【0015】②、粉末状にした上記フッ素樹脂と上記熱可塑性樹脂とをドライブレンドし、次いで、その混合物を昇温して加熱処理することにより、両者を溶融混合する、という方法がある。

③、粉末状にした上記フッ素樹脂と上記熱可塑性樹脂とを溶剤中に分散してブレンドし、次いで、その分散溶液を昇温して加熱処理することにより、分散溶媒を除去しながら両者を溶融混合する、という方法がある。この方法において、分散溶媒としては、メチルアルコールやエチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、アセトンやジメチルエーテル、シエチルエーテルなどのエーテル類を用いることが望ましい。

【0016】なお、上記②の混合時または、①および③の溶融混合時の溶融温度は、上記フッ素樹脂および上記熱可塑性樹脂の融点を越えた温度とすることが望ましい。この理由は、巨視的に均一な複合体を形成することができるからである。巨視的に均一とは、フッ素樹脂と熱可塑性樹脂が相分離し、海-島構造や共連続構造を形成したとしても、その構造単位がバイアホール径より小さい状態である。具体的には、その構造単位の大さが、50 μ m以下であればよい。巨視的に均一であれば、レーザーを照射した場合に、その照射領域がフッ素樹脂のみにならず、必ず熱可塑性樹脂が存在することになるため、アブレーション加工が可能である。

【0017】本発明のフッ素樹脂組成物は、各種レーザーによりアブレーション加工される。レーザーとしては、炭酸ガスレーザー、紫外線レーザー、エキシマレーザーなどが使用されるが、特に紫外線レーザーが好適である。レーザー加工条件は、特に限定されるものではないが、例えば、ArF(193nm)、KrF(248nm)、XeCl(308nm)等の紫外線レーザーを使用することができる。

【0018】また、本発明のフッ素樹脂組成物は、導体回路と層間樹脂絶縁層が交互に積層形成されてなるプリント配線板の前記層間樹脂絶縁層として好適に用いられる。本発明のフッ素樹脂組成物からなる層間樹脂絶縁層は、紫外線レーザーによると、100 μ m未満のバイアホールを容易に形成することができるため有利である。

【0019】次に、本発明のフッ素樹脂組成物を用いて

多層プリント配線板を製造する方法について一例を挙げて具体的に説明する。なお、以下に述べる方法は、セミアディティブ法による多層プリント配線板の製造方法に関するものであるが、本発明における多層プリント配線板の製造方法では、フルアディティブ法やマスマニケーション法、ヒンラミネーション法を採用することができる。

【0020】(1) スルーホール形成

①、まず、コア基板にドリルで貫通孔を明け、貫通孔の内壁および銅箔表面に無電解めっきを施してフルホールを形成する。基板としては、ガラスエポキシ基板やポリイミド基板、ビスマレイミド・トリアジン樹脂基板、フッ素樹脂基板などの樹脂基板、あるいはこれらの樹脂基板の引張り層板、セラミック基板、金属基板などを用いることができる。特に、誘電率を考慮する場合は、両面銅張フッ素樹脂基板を用いることが好ましい。この基板は、片面が粗化された銅箔をポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂基板に熱圧着したものである。フッ素樹脂としては、本発明のフッ素樹脂組成物を使用することができる。このフッ素樹脂組成物をガラスクロスに含浸させて、積層して基板とすることができる。無電解めっきとしては銅めっきがよい。フッ素樹脂基板のようにめっきのつきまわりが悪い基板の場合は、有機金属ナトリウムからなる前処理剤（商品名：潤工社製：テトラエッチ）、アラズマ処理などの表面改質を行う。

【0021】②、次に、厚付けのために電解めっきを行う。この電解めっきとしては銅めっきがよい。

③、そしてさらに、スルーホール内壁および電解めっき膜表面を粗化処理して粗化層を設ける。この粗化層には、黒化（酸化）還元処理によるもの、有機酸と第二銅錯体の混合水溶液をスプレー処理して形成したもの、あるいは銅・ニッケル・リン針状合金めっきによるものがある。

【0022】(2) 充填材の充填

①、前記(1)で形成したスルーホールに充填材を充填する。具体的には、充填材は、スルーホール部分に開口を設けたマスクを載置した基板上に、印刷法にて塗布することによりスルーホールに充填され、充填後、乾燥、硬化される。この充填材は、金属粒子と、熱可塑性または熱硬化性の樹脂からなり、必要に応じて溶剤を添加してもよい。金属粒子としては、銅、金、銀、アルミニウム、ニッケル、スズ、鉛、パラジウム、プラチナ、タタン、クロムなどが使用でき、その粒子径は、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ がよい。また、使用される樹脂としては、エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、フッ素樹脂、ビスマレイミド・トリアジン（BT）樹脂、アミド系樹脂、PEP、PF-A、PPS、PEN、PES、ナイロン、アラミド、PEEK、PETなどが使用できる。溶剤としては、NMP（N-メチルピロリドン）、DMDG（ジエチレ

ンジグリコールジメチルエーテル）、グリセリン、水、1-エースはコー又はーのシクロヘキサノール、シクロヘキサノール、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、メタノール、エタノール、ブタノール、プロパノールなどが使用できる。

【0023】この充填材には、金属粒子と樹脂の密着性を上げるために、金属キレート剤などの金属表面改質剤を添加してもよい。また、その他の添加剤として、アクリル系消泡剤やシリコン系消泡剤などの消泡剤、シリカやアルミナ、タルクなどの無機充填剤を添加してもよい。また、金属粒子の表面には、金属キレート剤を付着させてもよい。

【0024】このような充填材は、例えば、以下の条件にて印刷される。即ち、テトロン製メッシュ版や金属マスクの印刷マスク版と45°Cの角スキージを用い、Cuペースト粘度： $120 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 、スキージ速度： 13mm/min 、スキージ押込み量： 1mm の条件で印刷する。

【0025】②、スルーホールからはみ出した充填材および基板の電解めっき膜表面の粗化層を研磨により除去して、基板表面を平坦化する。研磨は、ベルトサンダーやバフ研磨がよい。

【0026】(3) 導体層（内層導体回路と充填材を覆う導体層）の形成

①、前記(2)で平坦化した基板の表面に触媒核を付与した後、無電解めっき、電解めっきを施し、さらにエッチングレジストを形成し、レジスト非形成部分をエッチングすることにより、導体回路部分および充填材を覆う導体層部分を形成する。そのエッチング液としては、硫酸・過酸化水素の水溶液、過硫酸アンモニウムや過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩水溶液、塩化第二鉄や塩化第二銅の水溶液がよい。

【0027】②、そして、エッチングレジストを剥離して、独立した導体回路および導体層とした後、その導体回路および導体層の表面に、粗化層を形成する。導体回路および充填材を覆う導体層の表面に粗化層を形成すると、その導体は、層間樹脂絶縁層との密着性に優れるので、導体回路および充填材を覆う導体層の側面と樹脂絶縁層との界面を起点とするクラックが発生しない。また一方で、充填材を覆う導体層は、電気的に接続されるパイアホールとの密着性が改善される。この粗化層の形成方法は、前述したとおりであり、黒化（酸化）還元処理、針状合金めっき、あるいはエッチングして形成する方法などがある。

【0028】さらに、粗化後に、基板表面の導体層に起因する凹凸を無くすため、導体回路間に樹脂を塗布して充填し、これを硬化し、表面を導体が露出するまで研磨して平滑化してもよい。樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂などのビスフェノール型エポキシ樹脂・イミダゾール硬化剤および無機粒子からなる樹脂を使用することが望まし

い、ビスフェノール型エポキシ樹脂は、粘度が低く、塗布しやすいからである。また、ビスフェノールF型エポキシ樹脂は、溶剤を使用しなくてもよいから、加熱硬化時に溶剤が揮発することに起因するクラックや剥離を防止でき、有利である。そしてさらに、研磨後に導体層表面に粗化層を設けることが望ましい。

【0029】なお、導体層の形成方法として、以下の工程を採用することができる。即ち、前記(1)、(2)の工程を終えた基板に触媒を付与し、無電解めっきを施して厚さ0.5~2.0 μm 施して、導体層を形成した後、電解めっきを施し、さらにエッチングレジストを設け、導体回路および導体層部分を形成する。エッチングには、塩化第二鉄水溶液、塩化第二銅水溶液、硫酸・過酸化水素水溶液、過硫酸塩水溶液が用いられる。

【0030】(4) 層間樹脂絶縁層の形成

このようにして作製した配線基板の上に、本発明のフッ素樹脂組成物を使用して層間樹脂絶縁層を形成する。層間樹脂絶縁層は、本発明のフッ素樹脂組成物を熱溶融したまま塗布したり、あるいは、熱溶融したものをフィルム状に加工して、このフィルムを積層して加熱し、基板に圧着させることにより形成される。このときの加熱温度は、フッ素樹脂組成物を構成するフッ素樹脂および熱可塑性樹脂の融点を超える温度が望ましい。

【0031】(5) バイアホール用開口の形成

①、次に、この層間樹脂絶縁層に被覆されるスルーホールや下層の導体回路との電気的接続を確保するために層間樹脂絶縁層に開口を設ける。この開口の穿孔は、波長100~400nmの紫外線レーザー、エキシマレーザーなどにより行う。レーザー光にて孔明けした場合は、テスミア処理を行ってもよい。このテスミア処理は、酸素プラズマや CF_4 、ガスと酸素の混合プラズマなどで処理することができる。この開口は、直径100 μm 未満がよい。高密度化を実現できるからである。この開口は、後の工程でめっき膜が形成されてバイアホールとなる。また、開口をめっきや導電ペーストで充填してバイアホールとしてもよい。

【0032】②、層間樹脂絶縁層に開口を設けた後、必要に応じてその表面を粗化する。本発明のフッ素樹脂組成物のように、酸化剤では粗化されないフッ素樹脂などの樹脂を含む組成物を層間樹脂絶縁層として用いた場合は、プラズマ処理やテトラエッチなどにより表面を粗化する。

【0033】(6) 導体回路（バイアホールを含む）の形成

①、次に無電解めっき用の触媒核を付与する。一般に触媒核は、パラジウム-スズコロイドであり、この溶液に基板を浸漬、乾燥、加熱処理して樹脂表面に触媒核を固定する。また、金属核をCVD、スパッタ、プラズマにより樹脂表面に打ち込んで触媒核とすることができる。この場合、樹脂表面に金属核が埋め込まれるこ

とになり、この金属核を中心にめっきが析出して導体回路が形成されるため、粗化しにくい樹脂やフッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン等）のように樹脂と導体回路との密着が悪い樹脂でも、密着性を確保できる。この金属核としては、パラジウム、銀、金、白金、チタン、銅およびニッケルから選ばれ、少なくとも1種以上がよい。なお、金属核の量は、20 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下がよい。この量を超えると金属核を除去しなければならないからである。

【0034】②、次に、層間樹脂絶縁層の表面に無電解めっきを施し、全面に無電解めっき膜を形成する。無電解めっき膜の厚みは0.1~5 μm 、より望ましくは0.5~3 μm である。

③、そして、無電解めっき膜上にめっきレジストを形成する。めっきレジストは、感光性のドライフィルムを加熱プレスしてラミネートし、パターンが描画されたフォトマスクフィルム（ガラス製がよい）を載置し、露光した後、現像液で現像処理して形成される。

④、さらに、電解めっきを行い、導体回路部分を厚付けする。電解めっき膜は5~30 μm がよい。

⑤、そしてさらに、めっきレジストを剥離した後、そのめっきレジスト下の無電解めっき膜をエッチングにて溶解除去し、独立した導体回路（バイアホールを含む）を形成する。

エッチング液としては、硫酸・過酸化水素の水溶液、過硫酸アンモニウムや過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩水溶液、塩化第二鉄や塩化第二銅の水溶液がよい。

以下、実施例をもとに説明する。

【0035】

【実施例】（実施例1）（フッ素樹脂+PES）

(1) 厚さ0.8mmのフッ素樹脂基板1に、基板側の片面が粗化された18 μm の銅箔をラミネートされてなる銅張積層板（松下電工製のガラスフッ素樹脂基板、商品名：R4737）を出発材料とした（図1(a)参照）。まず、この銅張積層板をドリル削孔し、内壁面を有機酸からなる改質剤（潤工社製、商品名：テトラエッチ）で処理して表面の濡れ性を改善した（図1(b)参照）。

【0036】次に、パラジウム-スズコロイドを付着させ、下記組成および条件で無電解めっきを施して、基板全面に2 μm の無電解めっき膜を形成した。

無電解めっき水溶液]

EDTA	150	g/l
硫酸銅	20	g/l
HCHO	30	ml/l
NaOH	40	g/l
α - α' -ピビリジル	80	mg/l
PEG	0.1	g/l

無電解めっき条件]

70℃の液温度で30分

【0037】さらに、以下の条件で電解銅めっきを施し、厚さ15 μ mの電解銅めっき膜を形成した(図1(c))

〔電解めっき水溶液〕

硫酸	180 g/l
硫酸銅	80 g/l
添加剤(アトテックジャパン製、商品名:カハラシドGL)	1 ml/l

〔電解めっき条件〕

電流密度	1 A/dm ²
時間	30分
温度	室温

【0038】(2) 全面に無電解銅めっき膜と電解銅めっき膜からなる導体(スルーホール3を含む)を形成した基板を、水洗いし、乾燥した後、NaOH(10 g/l)、NaClO₂(40 g/l)、Na₃PO₃(6 g/l)を酸化浴(黒化浴)、NaOH(10 g/l)、NaBH₄(6 g/l)を還元浴とする酸化還元処理に供し、そのスルーホール3を含む導体の全表面に粗化層4を設けた(図1(d)参照)。

【0039】(3) 次に、平均粒径10 μ mの銅粒子を含む充填材5(タツタ電線製の非導電性穴埋め銅ペースト、商品名:DDペースト)を、スルーホール3内にスクリーン印刷によって充填し、100℃で1時間、150℃で1時間の条件で乾燥、硬化させた。そして、導体上面の粗化層4およびスルーホール3からはみ出した充填材5

〔電解めっき水溶液〕

硫酸	180 g/l
硫酸銅	80 g/l
添加剤(アトテックジャパン製、商品名:カハラシドGL)	1 ml/l

〔電解めっき条件〕

電流密度	1 A/dm ²
時間	30分
温度	室温

【0042】(6) 導体回路9および導体層10となる部分を形成した基板の両面に、市販の感光性ドライフィルムを張り付け、マスク載置して、100 mJ/cm²で露光、0.8%炭酸ナトリウムで現像処理し、厚さ10 μ mのエッチングレジスト8を形成した(図2(a)参照)。

【0043】(7) そして、エッチングレジスト8を形成してない部分にめっき膜を、硫酸と過酸化水素の混合液を用いるエッチングにて溶解除去し、さらに、エッチングレジスト8を5%KOHで剥離除去して、独立した導体回路9および充填材5を覆う導体層10を形成した(図2(b)参照)。さらに、酸化還元処理して導体表面を粗化処理した。

【0044】〔樹脂充填剤の調製〕

①ビスフェノールF型エポキシモノマー(油化シェル製、分子量310、YL983U)100重量部、表面にシランカップリング剤がコーティングされた平均粒径1.6 μ mのSiO₂球状粒子(アドマテック製、CrS 1101 CE、ここ

参照)。

を、#600のベルト研磨紙(三共理化学製)を用いたベルトサンダー研磨により除去し、さらにこのベルトサンダー研磨による傷を取り除くためのバフ研磨を行い、基板表面を平坦化した(図1(e)参照)。

【0040】(4) 前記(3)で平坦化した基板表面に、パラジウム触媒(アトテック製)を付与し、常法に従って無電解銅めっきを施すことにより、厚さ0.6 μ mの無電解銅めっき膜6を形成した(図1(f)参照)。

【0041】(5) ついで、以下の条件で電解銅めっきを施し、厚さ10 μ mの電解銅めっき膜7を形成し、導体回路9となる部分の厚付け、およびスルーホール3に充填された充填材5を覆う導体層10となる部分を形成した。

で、最大粒子の大きさは後述する内層銅パターンへの厚み(15 μ m)以下とする)170重量部、レベリング剤(サンノブコ製、ベレノールS4)1.5重量部を3ボロールにて混練して、その混合物の粘度を23 \pm 1℃で45,000~49,000cpsに調整した。

②イミダゾール硬化剤(四国化成製、2E4M7-CN)0.5重量部、これらを混合して樹脂充填剤12aを調製した。

【0045】(8) 調製した樹脂充填剤12aを、スクリーン印刷を用いることにより、導体回路9または導体層10の間に充填し、120℃、20分間で乾燥させ、他方の面についても同様にして樹脂充填剤12aを導体回路9または導体層10の間に充填し、120℃、20分間で加熱乾燥させた。

【0046】(9) 前記の処理を終えた基盤の片面を、#600のベルト研磨紙(三共理化学製)を用いたベルトサンダー研磨により、内層銅パターン9、10の表面に樹脂充填剤12aが残らないように研磨し、次いで、前記ベル

トサ) 磨きによる傷を取り除くためのバフ研磨を行った。このような一連の研磨を基板の他方の面についても同様に行った。次いで、100℃で1時間、150℃で1時間の加熱処理を行って樹脂充填剤12aを硬化した。

【0047】(10)次に、導体回路9および金属粒子ペースト5を覆う導体層10の表面にCu-Ni-P合金からなる厚さ2.5 μ mの粗化層(凹凸層)11を形成し、さらにこの粗化層11の表面に厚さ0.05 μ mのSn層を形成した(図2(c)参照。Sn層については図示しない)。その形成方法は以下のものである。即ち、基板を酸性脱脂してソフトエッチングし、次いで、塩化パラジウムと有機酸からなる触媒溶液で処理して、Pd触媒を付与し、この触媒を活性化した後、硫酸銅8g/l、硫酸ニッケル0.6g/l、クエン酸15g/l、次亜リン酸ナトリウム29g/l、ホウ酸31g/l、界面活性剤0.1g/l、pH=9からなる無電解めっき浴にてめっきを施し、銅導体回路の全表面にCu-Ni-P合金からなる厚さ2.5 μ mの粗化層11(凹凸層)を形成した。さらに0.1mol/lホウフッ化スズ-1.0mol/lチオ尿素液からなる無電解スズ置換めっき浴に50℃で1時間浸漬し、前記粗化層の表面に厚さ0.05 μ mのスズ置換めっき層を設けた。

【0048】(フッ素樹脂組成物とそのフィルムの調製) (株)東洋精機製作所製のラボプラスミルを用いて、デュポン製テフロンFEP:70gと三井東圧化学製PES:7gを、300℃、50Torrの条件下で40分間混練し、フッ素樹脂組成物を得た。次いで、フッ素樹脂組成物の混練物を冷却した後、取り出し、(株)東洋精機製作所製のミニテストプレスを用いて、290℃でプレスし、フッ素樹脂組成物からなる厚さ40 μ mのフィルムを調製した。

【0049】(11)調製したフッ素樹脂組成物のフィルムを、前記(10)の処理を終えた基板の上下面に配置し、次いで、厚さ12~18 μ mの鏡面銅箔で、その基板全体が覆われるように挟み、温度290℃、圧力20kgf/cm²で5分間プレスし、FEPとPESからなるフッ素樹脂組成物の層間樹脂絶縁層12b(厚み20 μ m)を形成した(図2(d)参照)。

【0050】(12)波長355 μ mの紫外線レーザー(ESI製モデル5100)にて、前記(11)で形成した層間樹脂絶縁層12bの所定の位置に、25 μ mのバイアホール用開口13を形成した(図2(e)参照)。なお、バイアホールとなる開口には、粗化層を部分的に露出させる。

【0051】(13)基板表面を水洗して乾燥した後、銅をターゲットにしたスパッタリングを、真空度0.8Pa、温度80℃、出力4500W、時間6分45秒の条件で、膜厚0.5 μ mになるように行い、銅核を層間樹脂絶縁層12bの表面に打ち込んだ。このとき、スパッタリングのための装置は、日本真空技術製(株)のSV-4540を使用した。打ち込まれる銅量は、20 μ g/cm²以下とした。この銅量は、基板を6N塩酸水溶液に浸漬し、溶出した総銅量を

原子吸光法にて測定し、その総銅量を露出面積で除して求めた。

【0052】(14)前記(13)の処理を終えた基板に対して前記(1)の無電解めっきを施し、厚さ0.7 μ mの無電解めっき膜14を層間樹脂絶縁層12bの表面に形成した(図3(a)参照)。

【0053】(15)前記(14)で無電解めっき膜14を形成した基板の両面に、市販の感光性樹脂フィルム(トライブィルム)を張り付け、フォトマスクフィルムを載置して、100mJ/cm²で露光、0.8%炭酸ナトリウムで現像処理し、厚さ15 μ mのめっきレジスト16を設けた(図3(b)参照)。

【0054】(16)さらに、前記(1)の電解めっきを施して、厚さ15 μ mの電解めっき膜15を形成し、導体回路9の部分の厚付け、およびバイアホール17の部分のめっき充填を行った(図3(c)参照)。

(17)そしてさらに、めっきレジスト16を5%KOHで剥離除去した後、そのめっきレジスト16下の無電解めっき膜14を硫酸と過酸化水素の混合液を用いるエッチングにて溶解除去し、無電解銅めっき膜14と電解銅めっき膜15からなる厚さ16 μ mの導体回路9(バイアホール17を含む)を形成した(図3(d)参照)。

【0055】(18)前記(17)で導体回路9(バイアホール17を含む)を形成した基板を、硫酸銅8g/l、硫酸ニッケル0.6g/l、クエン酸15g/l、次亜リン酸ナトリウム29g/l、ホウ酸31g/l、界面活性剤0.1g/lからなるpH=9の無電解めっき液に浸漬し、該導体回路の表面に厚さ3 μ mの銅-ニッケル-リンからなる粗化層11を形成した。このとき、粗化層11をEPMMA(蛍光X線分析)で分析したところ、Cu 98mol%、Ni 1.5mol%、P 0.5mol%の組成比を示した。そしてさらに、その基板を水洗し、0.1mol/lホウフッ化スズ-1.0mol/lチオ尿素液からなる無電解スズ置換めっき浴に50℃で1時間浸漬し、前記粗化層11の表面に厚さ0.05 μ mのスズ置換めっき層を形成した(但し、スズ置換めっき層については図示しない)。

【0056】(19)前記(11)~(18)の工程を繰り返すことにより、さらに上層の層間樹脂絶縁層12bと導体回路9(バイアホール17を含む)を設け、多層配線基板を得た(図4(a)参照)。なお、ここでは、導体回路の表面に銅-ニッケル-リンからなる粗化層11を設けるが、この粗化層表面にはスズ置換めっき層を形成しない。

【0057】(20)一方、DMDGに溶解させた(4重量%のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬製)のエポキシ基50%をアクリル化した感光性付与のオリゴマー(分子量4000)を46.67重量部、メチルエチルケトンに溶解させた80重量%のビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェル製、商品名:エポコート1001)15.0重量部、イミダゾール硬化剤(四国化成製、商品名:2E4MZCN)1.6重量部、感光性モノマーである多価アクリル

モノマー（日本化薬製、商品名：R604）3重量部、同じく多価アクリルモノマー（共栄社化学製、商品名：DP-EGA）1.5重量部、分散系消泡剤（サンノブコ社製、商品名：S-65）0.71重量部を混合し、さらにこの混合物に対して光開始剤としてのベンゾフェノン（関東化学製）を2重量部、光増感剤としてのミヒラーケトン（関東化学製）0.2重量部を加えて、粘度を25°Cで20Pa・sに調整したソルダーレジスト組成物を得た。なお、粘度測定は、B型粘度計（東京計器、DVL-B型）で60rpmの場合はローターNo.4、6rpmの場合はローターNo.3によった。

【0058】(21)前記(19)で得られた多層配線基板の両面に、上記ソルダーレジスト組成物を20 μ mの厚さで塗布した。次いで、70°Cで20分間、70°Cで30分間の乾燥処理を行った後、クロム層によってソルダーレジスト開口部の円パターン（マスクパターン）が描画された厚さ5mmのソーダライムガラス基板を、クロム層が研成された側をソルダーレジスト層に密着させて1000ml/cm²の紫外線で露光し、DMG現像処理した。さらに、80°Cで1時間、100°Cで1時間、120°Cで1時間、150°Cで3時間の条件で加熱処理し、はんだパッドの上面、パイアホールおよびランド部分を開口した（開口径200 μ m）ソルダーレジストパターン層18（厚み20 μ m）を形成した。

【0059】(22)次に、ソルダーレジストパターン層18を形成した基板を、塩化ニッケル30g/l、次亜リン酸ナトリウム10g/l、クエン酸ナトリウム10g/lからなるpH=5の無電解ニッケルめっき液に20分間浸漬して、開口部に厚さ5 μ mのニッケルめっき層19を形成した。さらに、その基板を、シアン化金カリウム2g/l、塩化アンモニウム75g/l、クエン酸ナトリウム50g/l、次亜リン酸ナトリウム10g/lからなる無電解金めっき液に93°Cの条件で23秒間浸漬して、ニッケルめっき層19上に厚さ0.03 μ mの金めっき層20を形成した。

【0060】(23)そして、ソルダーレジストパターン層18の開口部に、はんだペーストを印刷して200°Cでリフローすることによりはんだパンパ（はんだ体）21を形成し、はんだパンパ21を有する多層プリント配線板を製造した（図4(b)参照）。

【0061】（実施例2）（フッ素樹脂+PSF）
以下に示すフッ素樹脂組成物のフィルムを使用し、実施例1の(11)において、プレス条件を温度310°C、圧力20kgf/cm²で5分間としたこと以外は、実施例1と同様にしてはんだパンパを有する多層プリント配線板を製造した。

（フッ素樹脂組成物とそのフィルムの調製）PST（帝人・アモコ製、ユーデルト）10gを、10gのジメチルアセトアミド中に溶かし、得られた溶液中に、2 μ mのPFAワイラー50gを添加して混練しフッ素樹脂組成物のペーストを得た。次いで、このフッ素樹脂組成物のペースト0.5gを、金属治具板の上に載せた銅箔上に適当な厚さに広げ、真空プレスを用いて、温度150°C、圧力5kgf/cm²で30分間、さらに温度310°C、圧力20kgf/cm²で1時間の条件でプレスし、冷却した後、銅箔を取り外し、フッ素樹脂組成物からなる厚さ40 μ mのフィルムを調製した。

【0062】（実施例3）（フッ素樹脂+PPES）
以下に示すフッ素樹脂組成物のフィルムを使用し、実施例1の(11)において、プレス条件を温度320°C、圧力20kgf/cm²で5分間としたこと以外は、実施例1と同様にしてはんだパンパを有する多層プリント配線板を製造した。

（フッ素樹脂組成物とそのフィルムの調製）PPES（帝人・アモコ製、ラードル）粉末2gとPTFE粉末50gを、MEK中に懸濁させて混練し、フッ素樹脂組成物のペーストを得た。次いで、このフッ素樹脂組成物のペースト0.5gを、金属治具板の上に載せた銅箔上に適当な厚さに広げ、真空プレスを用いて、温度110°C、圧力5kgf/cm²で20分間、さらに温度320°C、圧力20kgf/cm²で30分間の条件でプレスし、冷却した後、銅箔を取り外し、フッ素樹脂組成物からなる厚さ40 μ mのフィルムを調製した。

【0063】（実施例4）（フッ素樹脂+PPS）
以下に示すフッ素樹脂組成物のフィルムを使用し、実施例1の(11)において、プレス条件を温度320°C、圧力20kgf/cm²で5分間としたこと以外は、実施例1と同様にしてはんだパンパを有する多層プリント配線板を製造した。

（フッ素樹脂組成物とそのフィルムの調製）PPS（東レ製）粉末20gとPTFE粉末70gを、グリセリン20gとともに混合して混練し、フッ素樹脂組成物のペーストを得た。次いで、このフッ素樹脂組成物のペースト0.5gを、金属治具板の上に載せた銅箔上に適当な厚さに広げ、真空プレスを用いて、温度320°C、圧力20kgf/cm²で30分間の条件でプレスし、冷却した後、銅箔を取り外し、フッ素樹脂組成物からなる厚さ40 μ mのフィルムを調製した。

【0064】（比較例1）（フッ素樹脂+芳香族ポリイミド）
実施例2において、PSFの代わりにビロキリット酸とジアミノベンゼン（ポリイミド樹脂の前駆体）を用いたこと以外は、実施例2と同様にしてはんだパンパを有する多層プリント配線板を製造した。

【0065】（比較例2）（フッ素樹脂+芳香族ポリアクリル樹脂）
実施例1において、PPESの代わりに芳香族ポリアクリル樹脂の粉末を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてはんだパンパを有する多層プリント配線板を製造した。

【0066】（比較例3）（フッ素樹脂+芳香族ポリウレタン）
実施例1において、PPESの代わりに芳香族ポリウレタンの粉末を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてはんだパンパを有する多層プリント配線板を製造した。

レタン樹脂)

実施例3において、PPESの代わりに芳香族ポリウレタン樹脂の粉末を用いたこと以外は、実施例3と同様にしてはんだパンフを有する多層プリント配線板を製造した。

【0067】(比較例4)(フッ素樹脂-芳香族ポリエステル樹脂)

実施例4において、PPSの代わりに芳香族ポリエステル樹脂の粉末を用いたこと以外は、実施例4と同様にしてはんだパンフを有する多層プリント配線板を製造した。

【0068】(比較例5)(フッ素樹脂-芳香族ポリイミド樹脂)

実施例4において、PPSの代わりに芳香族ポリイミド樹脂の粉末を用いたこと以外は、実施例4と同様にしてはんだパンフを有する多層プリント配線板を製造した。

【0069】このようにして製造した実施例および比較例の多層プリント配線板について、層間樹脂絶縁層を構成する各フッ素樹脂組成物の吸湿性を以下の条件にて測定した。その結果を表1に示す

〔フッ素樹脂組成物の吸湿性〕他の因子を排除するため、実施例および比較例で使用されたものと同一のフッ素樹脂組成物を温度80℃、相対湿度80%の環境下で12時間放置し、その前後の重量変化を調べた。表1に示す結果から明らかなように、ポリアリルスルホンまたはポリアリルスルフィドとフッ素樹脂との複合樹脂の方が吸湿性が低かった。

【0070】また、上記フッ素樹脂組成物からなる層間樹脂絶縁層の紫外線レーザーによる加工性を、以下の条件にて評価した。その結果を表1に示す。

〔層間樹脂絶縁層の加工性〕粗化処理した銅張積層板に実施例および比較例にかかるものと同一のフッ素樹脂組成フィルムを圧着し、紫外線レーザーを照射して20μmの開口を形成できるか否かで判断した。表1に示す結果から明らかなように、ポリアリルスルホンまたはポリアリルスルフィドとフッ素樹脂との複合樹脂と比較例の樹

脂では、紫外線レーザーの加工性に差はなかった。

【0071】さらに、熱衝撃試験(TS)、PCT(Pressure Cooker Test)試験およびHAST(High Acceleration Stress Test)試験を以下の条件にて実施し、多層プリント配線板の信頼性を評価した。これらの結果を表1に併せて示す

①、熱衝撃試験

配線板を、-55℃の液槽と125℃の液槽に交互に所定時間浸漬して実施する。その評価は、層間の剥離、クラック等の有無で行った。

②、PCT試験

温度121℃、湿度100%、圧力2気圧の条件下で所定時間、実施する。その評価は、層間の剥離、クラック等の有無、初期値 $10^{13}\Omega$ の絶縁抵抗の低下を測定して行った。

③、HAST試験

温度135℃、湿度85%、3.3Vの条件下で所定時間、実施する。その評価は、層間の剥離、クラック等の有無、初期値 $10^{13}\Omega$ の絶縁抵抗を測定して行った。

【0072】この表に示す結果から明らかなように、実施例1～4で製造した多層プリント配線板は、熱衝撃試験、PCT試験およびHAST試験において、それぞれ1000サイクル、300時間、200時間まで問題がなかった。これに対し、比較例1で製造した多層プリント配線板では、HAST試験により、絶縁抵抗が100時間後に $10^9\Omega$ まで低下した。比較例2で製造した多層プリント配線板では、PCT試験により、層間に剥離が見られた。比較例3で製造した多層プリント配線板では、HAST試験により、絶縁抵抗値が $10^7\Omega$ まで低下した。比較例4で製造した多層プリント配線板では、PCT試験により、絶縁抵抗が $10^8\Omega$ まで低下した。この低下の原因は、芳香族ポリエステル由来と思われる有機酸の発生によるものと考えられる。

【0073】

【表1】

		吸湿性 (%)	加工性	熱衝撃試験	PCT試験 (Ω)	HAST試験 (Ω)
実 施 例	1	0.02	可能	無し	剥離無し, 10^{11}	10^{11}
	2	0.03	可能	無し	剥離無し, 10^{11}	10^{11}
	3	0.03	可能	無し	剥離無し, 10^{11}	10^{11}
	4	0.02	可能	無し	剥離無し, 10^{11}	10^{11}
	5	0.02	可能	無し	剥離無し, 10^{11}	10^{11}
比 較 例	1	0.1	可能	無し	剥離無し, 10^7	10^7
	2	0.2	可能	有り	層間剥離, 10^7	10^7
	3	0.1	可能	有り	層間剥離, 10^7	10^7
	4	0.1	可能	有り	層間剥離, 10^8	10^7
	5	0.1	可能	無し	剥離無し, 10^7	10^8

* 絶縁抵抗は、初期値 $10^{13}\Omega$

【0074】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、紫外線レーザで高密度に加工でき、しかも吸湿性を抑制したフッ素樹脂組成物を提供することができる。これにより、本発明の多層プリント配線板は、高温多湿条件下でも、表面抵抗値が高く、剥離なども起きにくくなり、高い信頼性をもって使用できる配線板となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)～(f)は、本発明の多層プリント配線板を製造する工程の一部を示す図である。

【図2】(a)～(e)は、本発明の多層プリント配線板を製造する工程の一部を示す図である。

【図3】(a)～(d)は、本発明の多層プリント配線板を製造する工程の一部を示す図である。

【図4】(a)、(b)は、本発明の多層プリント配線板を製造する工程の一部を示す図である。

【符号の説明】

1 基板

2 銅箔

3 スルーホール

4, 11 粗化層

5 充填材

6, 14 無電解めっき膜

7, 15 電解めっき膜

8 エッチングレジスト

9 導体回路

10 導体層

12a 樹脂充填剤

12b 層間樹脂絶縁層

13 バイアホール用開口

16 めっきレジスト

17 バイアホール

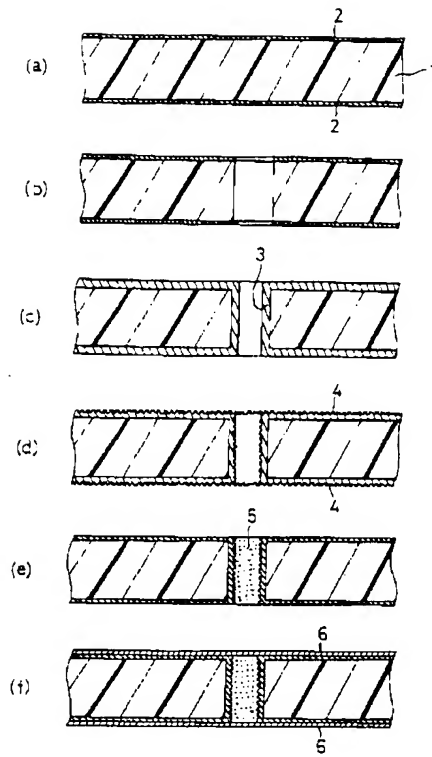
18 ソルダーレジスト層

19 ニッケルめっき層

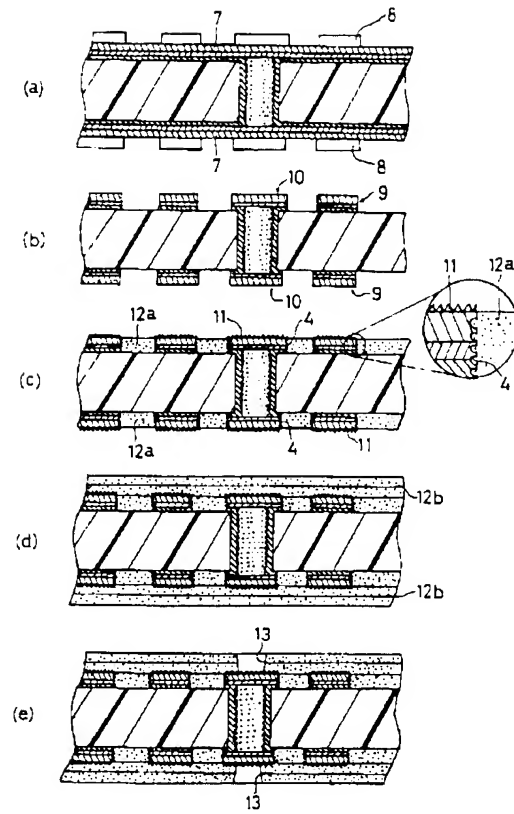
20 金めっき層

21 はんだパンプ（はんだ体）

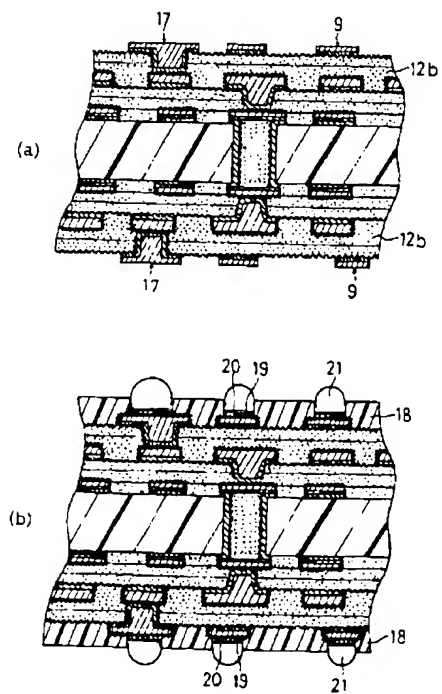
【図1】



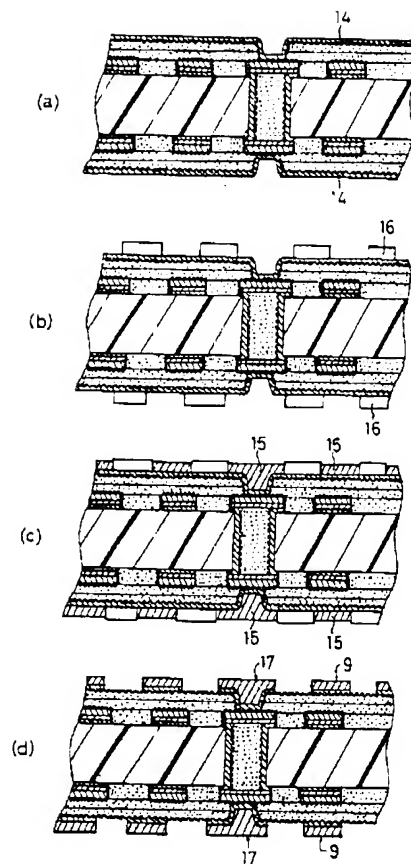
【図2】



【図4】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

H05K 1/03

識別記号

610

F1

H05K 1/03

610H